

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-274974

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl. C04B 38/06
B01J 21/16
B01J 32/00
B28B 1/00
C04B 35/195

(21)Application number : 2001-075719 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2001 (72)Inventor : KAWAZU HIDEKATSU
YAMANISHI OSAMU

(54) POROUS CERAMIC SPHERICAL BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous ceramic spherical body which has high mechanical strength while maintaining properties required as a catalyst carrier and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The porous ceramic spherical body characterized in that the volume of pores having a pore radius 1.8 nm to 100 μm is $\geq 0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, the mode of the fine radius exists in a range from 1 to 6 μm and the packing density is 0.7 to 1 g/cm³.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A ceramic spherical porous body which capacity of fine pores of 1.8 nm - 100 micrometers of pore radii is more than $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, and a mode of a pore radius is in a range which are 1 micrometer - 6 micrometers, and is characterized by pack density being $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ - $1\text{g}/\text{cm}^3$.

[Claim 2]The ceramic spherical porous body according to claim 1 whose main crystal phase it is polycrystal and is cordierite or an indialite.

[Claim 3]The according to claim 1 or 2 ceramic [which is 1.1 or less] spherical [a profile coefficient calculated in a project area by lower type (I) profile coefficient = $L^2/(4x \text{ pixA})(I)$ when the length of A and a periphery is set to L] porous body.

[Claim 4]A manufacturing method of a ceramic spherical porous body carrying out rolling granulation of the powder mixture containing an inorganic oxide which has rehydration nature, and other inorganic compounds, and calcinating this granulation thing.

[Claim 5]A way according to claim 4 an inorganic oxide is an aluminum oxide.

[Claim 6]A method according to claim 4 or 5 by which a granulation thing ripes before calcination.

[Claim 7]A method according to claim 6 by which aging is performed under existence of water or a steam.

[Claim 8]A method given in any 1 paragraph of claims 4-7 by which consolidation real ball-ization is performed to this granulation thing after a rolling granulation.

[Claim 9]A method given in any 1 paragraph of claims 4-8 by which a surface polish is performed to this fired material after calcination.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to a ceramic spherical porous body and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous body of ceramics like cordierite, mullite, and titanium nitride is used for the catalyst support for emission gas purification, the catalyst support for oil refining, and the catalyst support for a petrochemical reaction. Some things are used also as a carrier of NOx adsorbent among these ceramic porous bodies.

[0003] Conventionally, as a ceramic porous body, various shape things, such as a ball, a honeycomb, and a ring, are known, and it is proposed [various] also about the presentation. In order to improve those physical properties, various kinds of improvement processes are also proposed.

[0004] In recent years, much more improving strength is called for from the request of long-period-of-time-izing of a catalyst life, etc. also about the ceramic spherical porous body used as a carrier of a catalyst.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to provide the SERAMMIKUSU spherical porous body which has a high mechanical strength, maintaining the physical properties demanded as catalyst support. Other purposes of this invention are to provide a manufacturing method with this simple SERAMMIKUSU spherical porous body.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention, as a result of considering improvement in a mechanical strength of a ceramic spherical Plastic solid.

[0007] Namely, capacity of this invention of fine pores of 1.8 nm - 100 micrometers of pore radii is more than $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, A ceramic spherical porous body which a mode of a pore radius is in a range which are 1 micrometer - 6 micrometers, and is characterized by pack density being $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ - $1\text{g}/\text{cm}^3$ is provided. Thus, a high mechanical strength is shown, maintaining physical properties demanded as catalyst support when it

has detailed fine pores, and it appears at a place where most frequent degree of a pore radius is specific and is made for pack density to serve as a specific range.

[0008]This invention carries out rolling granulation of the powder mixture containing an inorganic oxide which has rehydration nature, and other inorganic compounds, and provides a manufacturing method of a ceramic spherical porous body calcinating this granulation thing.

[0009]

[Embodiment of the Invention]This invention is explained in detail below. The ceramic porous body of this invention has a specific internal structure spherically. Namely, the ceramic spherical porous body of this invention has detailed fine pores, and presupposes that one the capacity of the fine pores of 1.8 nm - 100 micrometers of pore radii is them more than $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ of requirements. Since the holding amount of a catalyst can be increased, the capacity of said fine pores is so preferred that it is large, and it is preferred that it is more than $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Since a mechanical strength may fall on the other hand when the capacity of fine pores becomes not much large, it is suitable that it is below $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pore volume can be measured with a method of mercury penetration.

[0010]The most frequent degree of a pore radius makes this ceramic spherical porous body one thing of requirements in the range which are 1 micrometer - 6 micrometers. When the most frequent degree of a pore radius is a value which means that a lot of fine pores in the spherical porous body near [the] a radius exist, for example, distribution of a before [from 1.8 nm of pore radii / 100 micrometers] is measured with a method of mercury penetration, A horizontal axis can be made into a pore radius and it can express with the maximum peak position of the frequency pore distribution curve which makes a vertical axis differentiation pore volume. Since differentiation pore volume is a value produced by differentiating accumulation pore distribution, suppose that it is called like this. As for the mode of a pore radius, it is preferred that it is in not less than 2 micrometers and not less than 2.5 more micrometers, and it is preferred that it is in 4 micrometers or less.

[0011]In more than $0.7\text{g}/\text{cm}^3$, pack density presupposes that one it is this ceramic spherical porous body below $1\text{ g}/\text{cm}^3$ of requirements. Pack density here puts a ceramic spherical porous body into a container, and expresses the apparent density gravity of the ceramic spherical porous body after vibrating this container. When the pack density of a ceramic spherical porous body is less than $0.7\text{ g}/\text{cm}^3$, since it is easy to mobilize within a reactor when using it by a fixed-bed type reactor, the catalyst acquired by supporting a catalyst component to this ceramic spherical porous body becomes difficult [it / to be stabilized and to perform a reaction]. On the other hand, since the pack density of the catalyst acquired becomes high and the catalyst weight per unit capacity increases when the pack density of a ceramic spherical porous body exceeds $1\text{ g}/\text{cm}^3$, it is necessary to improve the rigidity of a reactor and the flexibility of a reactor design becomes small.

[0012]as for the ceramic spherical porous body of this invention, it is preferred that they are a real ball or the

shape near it -- to that extent -- it can carry out and a profile coefficient can be used. A profile coefficient here is a value which measures length L of the project area A and periphery of a projection picture by image analysis, and is calculated by lower type (I) profile coefficient = $L^2/(4 \times \text{pixA})(I)$. A profile coefficient becomes large as a profile coefficient will be set to 1 and it will keep away from a real ball, if it is a real ball. As for the ceramic spherical porous body of this invention, it is preferred that this profile coefficient is 1.1 or less. If a profile coefficient exceeds 1.1, it will become easy to powder within a reactor. As for the ceramic spherical porous body of this invention, it is preferred that mean particle diameter is 0.5 mm or more and 10 mm or less. Pressure loss may become large, when mean particle diameter was less than 0.5 mm and a reactor is filled up. On the other hand, when mean particle diameter supports a catalyst component with the ceramic spherical porous body over 10 mm, sufficient catalytic activity may be unable to be acquired. As for this ceramic spherical porous body, it is preferred that a BET specific surface area is below $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0013]What is necessary is just to decide the crystal phase of a ceramic spherical porous body suitably according to a use and an operating environment, and as a crystal phase, For example, cordierite (theoretical presentations are 2MgO and $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$ and 5SiO_2 , and) a crystal system is a prismatic crystal -- an indialite (theoretical presentations are 2MgO and $2\text{aluminum}_2\text{O}_3$ and 5SiO_2 , and) A crystal system is hexagonal and A certain mullite (theoretical presentations are $3\text{aluminum}_2\text{O}_3$ and 2SiO_2), It is titanium nitride (a theoretical presentation is TiN) or a barium system oxide (for example, $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, BaLa_2O_4), and they are cordierite and an indialite preferably. The ceramic spherical porous body whose main crystal phase it is polycrystal and is cordierite or an indialite is excellent in a thermal shock. A crystal phase can be identified from the peak data of the X diffraction spectrum acquired by an X diffraction analyzing, and can ask for a main crystal phase from relative peak intensity. Although the presentation of a ceramic spherical porous body changes with the crystal phases and is not the most important, when a main crystal phase is cordierite or an indialite, 13.7 % of the weight of MgO contents, 34.9 % of the weight of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ content which are those theoretical presentations, It is preferred that it is usually in the range of 12 to 16 % of the weight of MgO contents, 25 to 50 % of the weight of $\text{aluminum}_2\text{O}_3$ content, and 34 to 64 % of the weight of SiO_2 content focusing on 51.4 % of the weight of SiO_2 content.

[0014]The ceramic spherical porous body of this invention may contain an inorganic bonding material like glass like boro-silicated glass, a potassium silicate, and a specific silicate, a silica fiber, an alumina fiber, titania textiles, and an inorganic fiber like silicon carbide fiber.

[0015]The ceramic spherical porous body of this invention which it has specific pore volume, and the mode of a pore radius appears in the specific range, and has specific pack density has a high mechanical strength, expresses it with compression strength, and more than 1000 N/cm^2 usually becomes more than 2000 N/cm^2 preferably. When not wearing out this ceramic spherical porous body easily, and using a screen shaker, for example, vibrating this for 15 minutes, the wear rate expressed with the rate over the original porous

body weight of the weight shaved off by wear is usually 0.5% or less preferably 1% or less.

[0016]The manufacturing method of this ceramic spherical porous body (hereafter, it may omit and may be called a "porous body".) is explained below. An inorganic oxide is used for manufacture of a porous body. This inorganic oxide is a metallic oxide etc. which have rehydration nature, for example, and an aluminum oxide, magnesium oxide, barium oxide, a lanthanum trioxide, yttrium oxide, etc. are mentioned as an example of a metallic oxide. Here, rehydration nature means the character which reacts when it is room temperature -200 ** temperature and an inorganic oxide is contacted with water or a steam, and becomes inorganic hydroxides. For example, when contacting the aluminum oxide which has rehydration nature in water at room temperature -100 ** temperature, it reacts, and it turns into aluminium hydroxide. These inorganic oxides are chosen according to the presentation of a porous body considered as a request. For example, when obtaining the porous body which makes cordierite or an indialite a main crystal phase, an aluminum oxide can be used and using the active calcium oxide obtained by the method of carrying out temporary quenching of the aluminium hydroxide momentarily especially is recommended. The crystal structure of this active calcium oxide is usually a rho alumina type or an eta alumina type. This active calcium oxide can introduce gibbsite type aluminum hydroxide powder into with the temperature of 500-1200 **, and a linear velocity of about 5-50 m/s high temperature air flow, can hold it for about 0.1 to 10 seconds, and can be prepared by the method of heat-treating so that powdered loss on ignition may be 3 to 10 % of the weight.

[0017]The inorganic oxide used for manufacture of a porous body is usually 1 micrometers or more and 20 micrometers or less in mean particle diameter.

[0018]In addition to the inorganic oxide shown in the top, other inorganic compounds are used for manufacture of a porous body. Other inorganic compounds used here are chosen according to the presentation of a porous body considered as a request. As other inorganic compounds used as an aluminum source, For example, an aluminum oxide with aluminium hydroxide, gamma, chi, theta, delta, kappa, or an alpha type crystal structure, Formless alumina sol, alumina gel, amorphous alumina, aluminum sulfate, There is an aluminium nitrate, an aluminium chloride, kaolin (typical presentations are aluminum₂O₃, 2SiO₂, and 2H₂O), or mullite (theoretical presentations are 3aluminum₂O₃ and 2SiO₂). As other inorganic compounds used as a magnesium source, there is talc (a typical presentation is 3MgO and 4SiO₂-H₂O), magnesium carbonate, magnesium hydroxide, or magnesium oxide, for example. as other inorganic compounds used as the source of silicon -- silica gel and silica -- there is sol or quartz. Since kaolin, mullite, and talc which were shown in the top contain silicon, they can be used also as a source of silicon. What is necessary is just to use those compounds about other inorganic compounds used as a titanium source, a barium source, a yttrium source, a lanthanum source, etc., choosing them suitably. Other inorganic compounds used here are usually 1 micrometers or more and 20 micrometers or less in mean particle diameter.

[0019]It is mixed with other inorganic compounds and let the inorganic oxide which has rehydration nature

be powder mixture. Mixing Level cylindrical and inclination cylindrical, a V type, a double cone type, the method type of erection, S shape, Each shaped container revolving mixer like a continuation V type, a ribbon type, a screw type, A rod type, a pin type, a double compound paddle type, a cone screw type, a high-speed flow type, a rotating-disk type, each mold machinery stirring type mixer like the Malheur type, a moving-bed type, an air flow type mixer like a fluid bed type, or an oscillating-type mixer can perform. Mixing with the inorganic oxide which has rehydration nature, and other inorganic compounds, It is preferred to carry out so that the rate of an inorganic oxide of having rehydration nature may be 5 % of the weight or more and 10 more % of the weight or more on the basis of the total quantity of the inorganic oxide which has rehydration nature, and other inorganic compounds, and it is appropriate to carry out so that it may become 25 or less % of the weight and 20 more % of the weight or less. In mixing, an inorganic substance like cellulose, an organic matter like vegetable fruits husks or ammonium sulfate, and ammonium nitrate may be added. The pore distribution of the porous body obtained is controllable by these addition. The addition of the organic matter at this time or an inorganic substance of more than the amount part of duplexs is usually five more or more weight sections to total quantity 100 weight section of the inorganic oxide which has rehydration nature, and other inorganic compounds, and 20 or less weight sections and ten more weight sections or less are suitable for it. The shape of these organic matters or an inorganic substance is usually particle state, and the mean particle diameter is about 1-100 micrometers.

[0020]The granulation of the powder mixture obtained in the top is carried out. A granulation can be performed by a rolling granulation method. There are tumbling disk granulator and drum granulator as main granulators which a rolling granulation is the method of spraying fluid binding materials, such as water, and making floc generating supplying the end of precursor powder continuously into the container to rotate, for this reason are used. In this granulation, it is preferred to carry out by adding a granulation core. By adding a granulation core, the particle diameter of the granulation thing obtained can be arranged uniformly, it is efficient and the thing of the particle diameter considered as a request can be obtained. About a granulation core, according to the mean particle diameter of the porous body considered as a request, the particle diameter, When what is necessary is just to determine an addition and a porous body with a mean particle diameter of 1-2 mm is manufactured, It is preferred that the particle diameter of a granulation core is usually 0.1 mm or more and 0.5 more mm or more, and they are 1 mm or less and 0.8 more mm or less, and the addition is usually 5 % of the weight or more and 15 % of the weight or less on the basis of the powder mixture which is a raw material for granulations.

[0021]In the obtained granulation thing, it is preferred to perform consolidation real ball-ization. Consolidation real ball-ization means exerting a compression operation on a granulation thing, and making apparent density gravity high, and spheroidizing. This consolidation real ball-ization can be performed, for example using a high-speed centrifugal rolling machine, a drum rotation machine, or the machinery stirring type mixer shown in the top. By performing consolidation real ball-ization, it has a high mechanical strength and the porous body of the rate of low wear can be obtained. It is preferred to carry out promptly, after corning by a rolling granulation method, when performing consolidation real ball-ization. If a granulation thing

is neglected in the atmosphere for a long time, the rehydration reaction of the inorganic oxide in a granulation thing will advance, and a granulation thing will become hard. It may powder, when consolidation real ball-ization is performed in this granulation thing that became hard.

[0022]Aging is given to a granulation thing if needed. Aging can be performed by the method of holding a granulation thing under existence of water or a steam, for example. The mechanical strength of the porous body produced by the inorganic oxide which has the rehydration nature in a granulation thing by aging carrying out a rehydration reaction is raised further. Maturing temperature is usually not less than 50 ** and 200 ** or less. It takes time to complete a rehydration reaction as maturing temperature is less than 50 **.

On the other hand, when maturing temperature is higher than 200 **, the mechanical strength of the effect of aging of raising a mechanical strength not only not being acquired but a porous body may be reduced.

[0023]The granulation thing or the granulation thing in which aging was given arbitrarily obtained in the top is calcinated. Calcination can be performed, for example using a core box electric furnace, a continuous furnace, a far-infrared furnace, a microwave oven, a shaft kiln, a reverberatory furnace, etc., the temperature at that time is usually not less than 1100 ** and 1400 ** or less, and time is usually 10 minutes or more and 24 hours or less. As for the heat source of calcination, it is preferred that it is heating gas containing a steam like combustion gas. If it calcinates using such heating gas, a porous body with the outstanding mechanical strength can be obtained.

[0024]

[Example]Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention does not receive restriction according to these examples. Evaluation of the ceramic spherical porous body was performed by the following methods.

[0025]Pore volume (cm^3/g) and mode of a pore radius (micrometer) : The pore distribution of the sample was measured with the method of mercury penetration using the pore distribution measuring device (a trade name "auto scan 33 type", the product made from can TAKUROMU). And the accumulation pore distribution curve which makes a horizontal axis a pore radius and makes a vertical axis cumulative pore volume, And the horizontal axis was made into the pore radius, and it asked for the frequency pore distribution curve which makes a vertical axis differentiation pore volume, and asked for the accumulation capacity of the fine pores between 1.8 nm - 100 micrometers of pore radii from the cumulative-pore-volume curve, and was considered as the mode of the pore radius with the position of the maximum peak of a frequency pore distribution curve. Cumulative pore volume of the vertical axis in an accumulation pore distribution curve was made into the value accumulated one by one from the larger one at 100 micrometers or less. Pack density (g/cm^3) : After putting 100 g of samples into the 200 cm^3 cylinder and carrying out repetition fall of the cylinder 100 times from a height of 30 mm, the capacity V of the sample (cm^3) was measured and it asked by following formula pack density = $100/V$.

Crystal phase: The crystal phase was identified from the peak data of the X diffraction spectrum acquired by X-ray diffractometer (a trade name "RAD-RB RU-200", the Rigaku make) analyzing a sample, and the

highest thing of relative peak intensity was made into the main crystal phase before long.

profile coefficient: measuring the project area A and the periphery L of a projection picture with each and an image analyzing device (a trade name "PIAS-II", the product made from a pierced earring), and calculating a profile coefficient by said formula (I) about 60-80 samples, -- those average value -- a table -- the bottom.

BET specific surface area (m^2/g) : It measured by the nitrogen absorption method.

Presentation: With an inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy device, the content (% of the weight) of MgO, aluminum₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃, and TiO₂ was calculated.

[0026]Mechanical strength (N/cm²) : About ten samples, the disruptive strength P (N) is respectively measured with diameter D (cm) and a compression testing machine, and it is following formula mechanical-strength = $4 \times P / (\pi \times D^2)$.

It was alike, asked for the mechanical strength more, and expressed with those average value.

Wear rate: 50 g of samples and five copper disks (23 mm in diameter and 1.5 mm in thickness) were put into the screen of 850 micrometers of openings, the screen of 355 micrometers of openings and the saucer were piled up in order under the screen, and the upper screen was covered. After fixing these things to the screen shaker and moving a screen shaker for 15 minutes, the weight W (g) of the sample which fell to the saucer was measured, and it asked by following formula wear-rate (%) = $W / 50 \times 100$.

[0027]The aluminium hydroxide obtained by hydrolyzing example 1 sodium aluminate solution was supplied in 700 ** heating gas, temporary quenching was carried out, and alumina powder was obtained by grinding this temporary-quenching thing. This alumina powder is [loss on ignition] 5 micrometers in mean particle diameter 6%.

The powdered crystal structure was a rho alumina type.

this alumina powder 30 weight section and kaolin (a trade name "hardness kaolin".) Nikko -- product made from ceramic composite 100 weight section, and talc (a trade name "micron white 5000SD".) a wood -- transformation -- make 100 weight section and a fruits husks grinding article (a trade name "walnut flower F180".) The product made from a Japanese walnut, and mean-particle-diameter 20 weight sections of 50 micrometers were mixed with the cone screw type mechanical stirring type mixer (a trade name "NAUTA mixer", the Hosokawa Micron make), and the raw material for granulations was prepared.

[0028]While supplying the raw material for granulations which the diameter of a pan is 1600 mm and was prepared to the material supply port in the top using the tumbling disk granulator which rotates at 17 rpm, Activated alumina powder 6 weight section with a particle diameter of 0.6-0.8 mm was supplied as a granulation core to raw material 100 weight section for granulations with the powder feeder, water 50 weight section was sprayed to raw material 100 weight section for granulations with the atomiser, the rolling granulation was performed, and it was considered as the granulation thing (1 mm - 2 mm). This granulation thing was put into the container with a lid, and the steam was blown and sealed, and at 80 **, it held for 4 hours and riped. The screen exception made obtained aged material into 1.18 mm of openings using a 2.36-mm screen, a 2.36-mm screen was passed, and what remained in a 1.18-mm plus sieve was collected. This

salvaged material was put into the electric furnace, it calcinated in the 1350 ** air for 2 hours, and the porous body was obtained. The main crystal phase was an indialite and the auxiliary crystal phase of this porous body was cordierite. The physical properties of this porous body are shown in Table 1, and an accumulation pore distribution curve and a frequency pore distribution curve are shown in drawing 1 and drawing 2, respectively. An arrow expresses a maximum peak among drawing 2.

[0029]In example 2 Example 1, the porous body was similarly obtained except having added operation of giving a real ball consolidation to a granulation thing, on condition of for [number-of-rotations / of 300 rpm /, and processing time] 5 minutes using high-speed centrifugal tumbling granulator (a trade name "quince riser Q-400 type", the Fuji Paudal make). The main crystal phase was an indialite and the auxiliary crystal phase of this porous body was cordierite. The physical properties of this porous body are shown in Table 1, and a presentation is shown in Table 2.

[0030]In example 3 Example 1, the porous body was similarly obtained except having changed the quantity of the fruits husks grinding article into 35 weight sections from 20 weight sections. The main crystal phase was an indialite and the auxiliary crystal phase of this porous body was cordierite. The physical properties of this porous body are shown in Table 1, and a presentation is shown in Table 2.

[0031]In example 4 Example 3, the porous body was similarly obtained except having added operation of giving a real ball consolidation to a granulation thing, on condition of for [number-of-rotations / of 300 rpm /, and processing time] 5 minutes using high-speed centrifugal tumbling granulator (a trade name "quince riser Q-400 type", the Fuji Paudal make). The physical properties of this porous body are shown in Table 1.

[0032]In example 5 Example 1, the porous body was similarly obtained except not riping in a granulation thing. The physical properties of this porous body are shown in Table 1.

[0033]raw material 100 weight section for granulations and water 50 weight section which were prepared like comparative example 1 Example 1 -- a medium stirring type granulator (a trade name "super mixer".) After having supplied the Kawata Mfg. make, corning and considering it as a granulation thing (1 mm - 2 mm), this granulation thing was put into the container with a lid, and the steam was blown and sealed, and at 80 **, it held for 4 hours and riped. The screen exception made obtained aged material into 1.18 mm of openings using a 2.36-mm screen, a 2.36-mm screen was passed, and what remained in a 1.18-mm plus sieve was collected. This salvaged material was put into the electric furnace, it calcinated in the 1350 ** air for 2 hours, and the porous body was obtained. The physical properties of this porous body are shown in Table 1, and an accumulation pore distribution curve and a frequency pore distribution curve are shown in drawing 3 and drawing 4, respectively.

[0034]In the comparative example 2 comparative example 1, the porous body was similarly obtained except having changed the quantity of the fruits husks grinding article into 35 weight sections from 20 weight sections. The physical properties of this porous body are shown in Table 1, and an accumulation pore distribution curve and a frequency pore distribution curve are shown in drawing 5 and drawing 6, respectively.

[0035]

[Table 1]

	細孔容積	細孔半径の最高頻値	充填密度	形状係数	BET比表面積	機械的強度	摩耗率
	cm ³ /g	μm	g/cm ³		m ² /g	N/cm ²	%
実施例 1	0.36	2.7	0.82	1.14	0.2	2200	0.5
実施例 2	0.36	2.7	0.84	1.03	0.3	2150	0.4
実施例 3	0.39	5.3	0.77	1.00	—	1520	1.0
実施例 4	0.39	4.3	0.78	1.01	0.3	1470	0.5
実施例 5	0.40	1.9	0.84	1.14	0.3	1000	0.6
比較例 1	0.37	6.7	0.81	—	—	900	0.7
比較例 2	0.36	0.4	0.93	—	—	740	0.4

* 表1中、一は未測定であることを表す。

[0036]

[Table 2]

	組成 (重量%)						
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	その他
実施例 2	15.5	32.5	50.4	0.4	0.3	0.1	0.8
実施例 3	13.6	36.4	48.2	0.6	0.3	0.1	0.8

[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention, the ceramic spherical porous body which has a high mechanical strength usable as catalyst support is provided. According to the manufacturing method of this invention, this ceramic spherical porous body can be obtained easily.

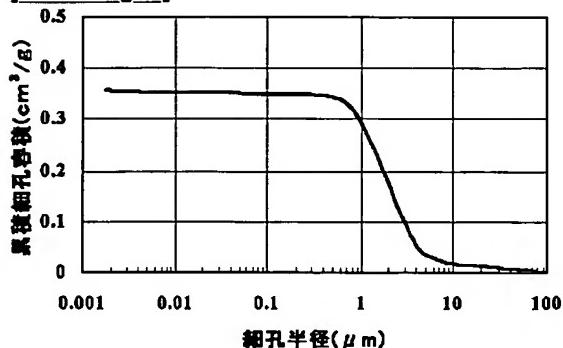
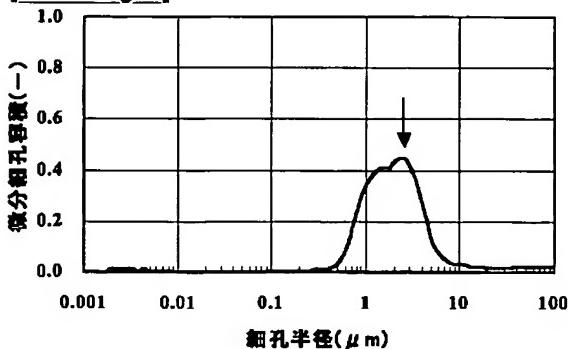
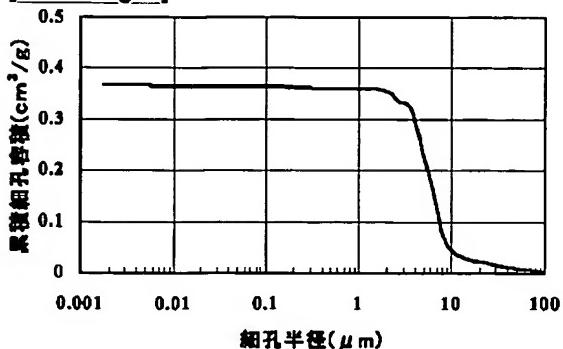
[Translation done.]

*** NOTICES ***

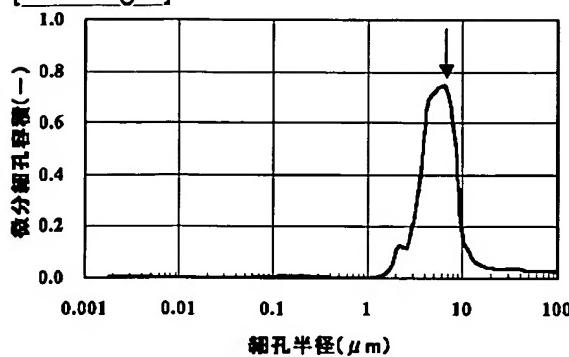
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

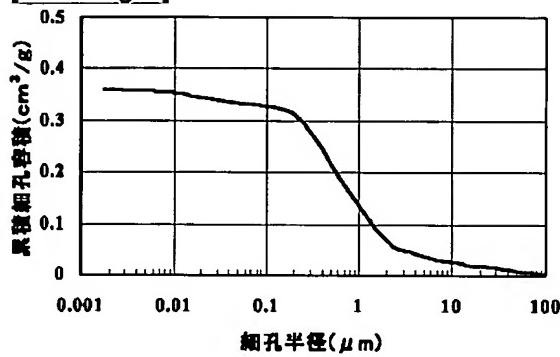
DRAWINGS

[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]**

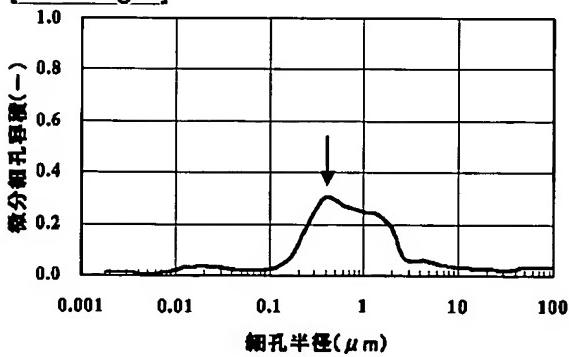
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-274974

(P2002-274974A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl.⁷
C 04 B 38/06

識別記号

F I
C 04 B 38/06

テ-7コ-ド*(参考)
D 4 G 0 3 0
G 4 G 0 6 9

B 01 J 21/16

B 01 J 21/16

M

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願2001-75719(P2001-75719)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(22)出願日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(72)発明者 河津 英勝

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72)発明者 山西 修

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 セラミックス球状多孔体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 触媒担体として要求される物性を維持しながら高い機械的強度を有するセラミックス球状多孔体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 細孔半径1.8nm~100μmの細孔の容積が0.25cm³/g以上であり、細孔半径の最頻値が1μm~6μmの範囲にあり、かつ充填密度が0.7g/cm³~1g/cm³であることを特徴とするセラミックス球状多孔体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 細孔半径1.8nm～100μmの細孔の容積が0.25cm³/g以上であり、細孔半径の最頻値が1μm～6μmの範囲にあり、かつ充填密度が0.7g/cm³～1g/cm³であることを特徴とするセラミックス球状多孔体。

【請求項2】 多結晶であり、かつ主結晶相がコーチェライトまたはインディアライトである請求項1記載のセラミックス球状多孔体。

【請求項3】 投影面積をA、外周の長さをLとしたとき、下式(I)

$$\text{形状係数} = L^2 / (4 \times \pi \times A) \quad (I)$$

により求められる形状係数が1.1以下である請求項1または2記載のセラミックス球状多孔体。

【請求項4】 再水和性を有する無機酸化物と他の無機化合物を含む混合粉末を転動造粒し、この造粒物を焼成することを特徴とするセラミックス球状多孔体の製造方法。

【請求項5】 無機酸化物が酸化アルミニウムである請求項4記載の方法。

【請求項6】 焼成前に、造粒物が熟成される請求項4または5記載の方法。

【請求項7】 熟成が水または水蒸気の存在下で行われる請求項6記載の方法。

【請求項8】 転動造粒後、この造粒物に圧密真球化が施される請求項4～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 焼成後、この焼成物に表面研磨が施される請求項4～8のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックス球状多孔体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】コーチェライト、ムライト、窒化チタンのようなセラミックスの多孔体が排ガス浄化用触媒担体、石油精製用触媒担体、石油化学反応用触媒担体に使用されている。また、これらのセラミックス多孔体のうち、一部のものはNO_x吸着剤の担体としても利用されている。

【0003】従来より、セラミックス多孔体として、球、ハニカム、リングなど様々な形状ものが知られており、またその組成についても各種提案されている。さらに、それらの物性を改良するため、各種の改良製法も提案されている。

【0004】近年、触媒寿命の長期間化の要請などから、触媒の担体として用いられるセラミックス球状多孔体についても、一層の強度向上が求められるようになっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、触媒

担体として要求される物性を維持しながら高い機械的強度を有するセラミックス球状多孔体を提供することにある。本発明の他の目的は、このセラミックス球状多孔体の簡易な製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、セラミックス球状成形体の機械的強度の向上について検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、細孔半径1.8nm～100μmの細孔の容積が0.25cm³/g以上であり、細孔半径の最頻値が1μm～6μmの範囲にあり、かつ充填密度が0.7g/cm³～1g/cm³であることを特徴とするセラミックス球状多孔体を提供するものである。このように微細な細孔を有し、細孔半径の最頻度が特定のところに現れ、かつ充填密度が特定範囲となるようにすることによって、触媒担体として要求される物性を維持しながら、高い機械的強度を示すものとなる。

【0008】また本発明は、再水和性を有する無機酸化物と他の無機化合物を含む混合粉末を転動造粒し、この造粒物を焼成することを特徴とするセラミックス球状多孔体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明のセラミックス多孔体は、球状であって、かつ特定の内部構造を有するものである。すなわち、本発明のセラミックス球状多孔体は、微細な細孔を有し、細孔半径1.8nm～100μmの細孔の容積が0.25cm³/g以上であることを要件の一つとする。触媒の担持量を増やすことができるところから、前記細孔の容積は大きいほど好ましく、0.3cm³/g以上であることが好ましい。一方、細孔の容積があまり大きくなると、機械的強度が低下することがあるので、0.4cm³/g以下であることが適当である。なお、細孔容積は水銀圧入法により測定することができる。

【0010】また、このセラミックス球状多孔体は、細孔半径の最頻度が1μm～6μmの範囲にあることを要件の一つとする。細孔半径の最頻度は、その半径付近の細孔がその球状多孔体中に最も多く存在することを意味する値であり、例えば、水銀圧入法により細孔半径1.8nmから100μmまでの間の分布を測定したときに、横軸を細孔半径とし、縦軸を微分細孔容積とする頻度細孔分布曲線の最大ピーク位置で表すことができる。微分細孔容積は、累積細孔分布を微分して得られる値なので、こう呼ぶこととする。細孔半径の最頻値は、2μm以上、さらには2.5μm以上にあることが好ましく、また4μm以下にあることが好ましい。

【0011】さらに、このセラミックス球状多孔体は、充填密度が0.7g/cm³以上、1g/cm³以下であることを要件の一つとする。ここで充填密度は、セラ

ミックス球状多孔体を容器に入れ、この容器を振動させた後のセラミックス球状多孔体の見かけ密度を表す。セラミックス球状多孔体の充填密度が 0.7 g/cm^3 未満である場合、このセラミックス球状多孔体に触媒成分を担持して得られる触媒は、固定床式反応塔で使用するとき、反応塔内で流動化しやすいので、反応を安定して行うことが困難となる。一方、セラミックス球状多孔体の充填密度が 1 g/cm^3 を超える場合、得られる触媒の充填密度が高くなり、単位容積当たりの触媒重量が増加するので、反応塔の剛性を高めることが必要となり、反応塔設計の自由度が小さくなる。

【0012】本発明のセラミックス球状多孔体は、真球またはそれに近い形状であるのが好ましく、その程度として形状係数を用いることができる。ここでいう形状係数とは、画像解析により投影画像の投影面積Aとその外周の長さLを測定し、下式(I)

$$\text{形状係数} = L^2 / (4 \times \pi \times A) \quad (I)$$

により求められる値である。真球であれば形状係数は1となり、真球から遠ざかるに従って形状係数は大きくなる。本発明のセラミックス球状多孔体は、この形状係数が1.1以下であるのが好ましい。形状係数が1.1を超えると、反応塔内で粉化しやすくなる。また本発明のセラミックス球状多孔体は、平均粒子径が0.5mm以上、1.0mm以下であるのが好ましい。平均粒子径が0.5mm未満であると、反応塔に充填したとき、圧力損失が大きくなることがある。一方、平均粒子径が1.0mmを超えるセラミックス球状多孔体では、触媒成分を担持したとき、十分な触媒活性を得ることができないことがある。また、このセラミックス球状多孔体は、 BET比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましい。

【0013】セラミックス球状多孔体の結晶相は、用途、使用環境に応じて適宜決めればよく、結晶相としては、例えばコージェライト（理論組成は $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ であり、結晶系は斜方晶である）、インディアライト（理論組成は $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ であり、結晶系は六方晶である）、ムライト（理論組成は $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ である）、窒化チタン（理論組成は TiN である）またはバリウム系酸化物（例えば $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{O}_5$ ）等であり、好ましくはコージェライト、インディアライトである。多結晶であり、かつ主結晶相がコージェライトまたはインディアライトであるセラミックス球状多孔体は熱衝撃に優れるものとなる。結晶相はX線回折により分析し、得られたX線回折スペクトルのピークデータから同定することができ、また相対ピーク強度から主なる結晶相を求めることができる。セラミックス球状多孔体の組成は、その結晶相により異なり一義的ではないが、主結晶相がコージェライトまたはインディアライトであるときは、それらの理論組成である MgO 含有量13.7重量%、 Al_2O_3 含有量34.9重量%、 SiO_2

含有量51.4重量%を中心とする通常、 MgO 含有量12~16重量%、 Al_2O_3 含有量25~50重量%、 SiO_2 含有量34~64重量%の範囲にあることが好ましい。

【0014】本発明のセラミックス球状多孔体は、ホウ珪酸ガラスのようなガラス、珪酸カリウム、珪酸ナトリウムのような無機結合材、シリカ繊維、アルミナ繊維、チタニア繊維、炭化珪素繊維のような無機繊維を含むものであってもよい。

【0015】特定の細孔容積をもち、細孔半径の最頻値が特定の範囲に現れ、かつ特定の充填密度をもつ本発明のセラミックス球状多孔体は、高い機械的強度を有するものであり、圧壊強度で表して、通常 1000 N/cm^2 以上、好ましくは 2000 N/cm^2 以上となる。また、このセラミックス球状多孔体は摩耗しにくいものであり、例えば、篩振動機を使用し、これを15分間振動させた場合に、摩耗で削り取られた重量の元の多孔体重量に対する割合で表される摩耗率が、通常1%以下、好ましくは0.5%以下である。

【0016】このセラミックス球状多孔体（以下、省略して「多孔体」ということがある。）の製造方法を以下に説明する。多孔体の製造には無機酸化物が使用される。この無機酸化物は、例えば再水和性を有する金属酸化物等であり、金属酸化物の具体例としては酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。ここで、再水和性とは、無機酸化物を室温~200°Cの温度で、水または水蒸気と接触させたとき反応して無機水酸化物になる性質をいう。例えば再水和性を有する酸化アルミニウムは、室温~100°Cの温度で水と接触させたとき反応して水酸化アルミニウムになる。これらの無機酸化物は所望とする多孔体の組成に応じて選択される。例えば、コージェライトまたはインディアライトを主結晶相とする多孔体を得る場合には、酸化アルミニウムを用いることができ、中でも水酸化アルミニウムを瞬間に仮焼する方法で得られる活性酸化アルミニウムを用いることが推奨される。この活性酸化アルミニウムは、結晶構造が通常のアルミナ型またはカアルミナ型である。この活性酸化アルミニウムは、温度500~1200°C、線速度約

5~50m/sの高温気流中にギブサイト型水酸化アルミニウム粉末を導入し、約0.1~1.0秒間保持して、粉末の灼熱減量が3~10重量%となるように加熱処理する方法で調製することができる。

【0017】また、多孔体の製造に使用される無機酸化物は、平均粒子径が通常 $1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下である。

【0018】多孔体の製造には上で示した無機酸化物に加えて他の無機化合物が使用される。ここで使用される他の無機化合物は、所望とする多孔体の組成に応じて選択される。アルミニウム源となる他の無機化合物として

は、例えば水酸化アルミニウム、 γ 、 α 、 θ 、 δ 、 κ もしくは α 型の結晶構造をもつ酸化アルミニウム、無定形のアルミナゾル、アルミナゲル、非晶質アルミナ、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カオリン（典型的な組成は $A_1O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ）またはムライト（理論組成は $3A_1O_3 \cdot 2SiO_2$ ）等がある。マグネシウム源となる他の無機化合物としては、例えばタルク（典型的な組成は $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ）、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムまたは酸化マグネシウム等がある。珪素源となる他の無機化合物としては、例えば、シリカゲル、シリカゾルまたは石英等がある。また、上で示したカオリン、ムライトおよびタルクは珪素を含むので珪素源としても使用することができる。チタン源、バリウム源、イットリウム源、ランタン源等となる他の無機化合物についても、それらの化合物を適宜選択して使用すればよい。ここで使用される他の無機化合物は、平均粒子径が通常 $1\mu m$ 以上、 $20\mu m$ 以下である。

【0019】再水和性を有する無機酸化物は他の無機化合物と混合され、混合粉末とされる。混合は、水平円筒型、傾斜円筒型、V型、二重円錐型、正立方型、S字型、連続V型のような各型容器回転式混合機、リボン型、スクリュー型、ロッド型、ピン型、複軸バドル型、円錐スクリュー型、高速流動型、回転円板型、マラー型のような各型機械攪拌式混合機、移動層型、流動層型のような気流式混合機、または振動式混合機等で行うことができる。再水和性を有する無機酸化物と他の無機化合物との混合は、再水和性を有する無機酸化物との割合が再水和性を有する無機酸化物と他の無機化合物との合計量を基準に5重量%以上、さらには10重量%以上となるように行なうことが好ましく、また25重量%以下、さらには20重量%以下となるように行なうことが適当である。混合ではセルロース類、植物果実殻のような有機物、または硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムのような無機物を添加してもよい。これらの添加により、得られる多孔体の細孔分布を制御することができる。このときの有機物または無機物の添加量は、再水和性を有する無機酸化物と他の無機化合物との合計量100重量部に対して通常2重量部以上、さらには5重量部以上であり、また20重量部以下、さらには10重量部以下が適当である。これら有機物または無機物の形状は通常粒子状であり、その平均粒子径は $1\sim 100\mu m$ 程度である。

【0020】上で得られた混合粉末は、造粒される。造粒は転動造粒法で行なうことができる。転動造粒とは、回転運動する容器の中に原料粉末を連続的に供給しながら、水などの液体結合剤を噴霧して凝集体を生成させる方法であり、このために用いられる主な造粒機としては、皿型造粒機やドラム型造粒機がある。この造粒では、造粒核を添加して行なうことが好ましい。造粒核を添

加することにより、得られる造粒物の粒子径を均一に揃えることができ、効率良く、所望とする粒子径のものを得ることができる。造粒核については、所望とする多孔体の平均粒子径に応じて、その粒子径、添加量を決定すればよく、例えば、平均粒子径 $1\sim 2\text{ mm}$ の多孔体を製造する場合、造粒核の粒子径は通常 0.1 mm 以上、さらには 0.5 mm 以上であり、また 1 mm 以下、さらには 0.8 mm 以下であることが好ましく、その添加量は、造粒用原料である混合粉末を基準にして通常5重量%以上、15重量%以下である。

【0021】得られた造粒物には、圧密真球化を施すことが好ましい。圧密真球化とは、造粒物に圧縮作用を及ぼして見かけ密度を高めし、かつ球状化することをいう。この圧密真球化は、例えば高速遠心転動機、ドラム回転機、または上で示した機械攪拌式混合機等を用いて行なうことができる。圧密真球化を行うことにより、高い機械的強度を有し、かつ低摩耗率の多孔体を得ることができる。圧密真球化を行うときには、転動造粒法で造粒した後、速やかに行なうことが好ましい。造粒物を長時間大気中に放置すると、造粒物中の無機酸化物の再水和反応が進行して造粒物が硬くなる。この硬くなった造粒物に圧密真球化を行うと、粉化することがある。

【0022】造粒物には、必要に応じて熟成が施される。熟成は、例えば造粒物を水または水蒸気の存在下に保持する方法で行なうことができる。熟成により造粒物中の再水和性を有する無機酸化物が再水和反応して、得られる多孔体の機械的強度をさらに向上させる。熟成温度は通常 50°C 以上、 200°C 以下である。熟成温度が 50°C 未満であると、再水和反応を完結させるのに時間がかかる。一方、熟成温度が 200°C より高いと、機械的強度を向上させるといった熟成の効果が得られないばかりか、多孔体の機械的強度を低下させることがある。

【0023】上で得られた造粒物または任意に熟成が施された造粒物は、焼成される。焼成は、例えば箱型電気炉、トンネル炉、遠赤外線炉、マイクロ波加熱炉、シャフト炉、反射炉等を用いて行なうことができる、そのときの温度は通常 1100°C 以上、 1400°C 以下であり、時間は通常10分以上、24時間以下である。焼成の熱源は、燃焼ガスのような水蒸気を含む加熱ガスであることが好ましい。このような加熱ガスを用いて焼成すると、優れた機械的強度をもつ多孔体を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により制限を受けるものではない。なお、セラミックス球状多孔体の評価は以下の方法で行った。

【0025】細孔容積(cm^3/g)および細孔半径の最頻値(μm)：細孔分布測定装置（商品名“オートスキャン33型”、カンタクローム製）を用いて、水銀圧入法により試料の細孔分布を測定した。そして、横軸

を細孔半径とし、縦軸を累積細孔容積とする累積細孔分布曲線、および横軸を細孔半径とし、縦軸を微分細孔容積とする頻度細孔分布曲線を求め、累積細孔容積曲線から細孔半径 $1.8 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の間の細孔の累積容積を求め、また頻度細孔分布曲線の最大ピークの位置をもって細孔半径の最頻値とした。なお、累積細孔分布曲線における縦軸の累積細孔容積は、 $100 \mu\text{m}$ 以下で大きい方から順次累積した値とした。充填密度 (g/cm^3)：試料 100 g を 200 cm^3 シリンダーに入れ、シリンダーを 30 mm の高さから 100 回繰り返し落下させた後、試料の容積 $V (\text{cm}^3)$ を測定し、次式

$$\text{充填密度} = 100/V$$

結晶相：試料を X 線回折装置（商品名“RAD-RB R U-200”、理学電機製）により分析し、得られた X 線回折スペクトルのピークデータから結晶相を同定し、そのうち相対ピーク強度の最も高いものを主結晶相とした。

形状係数：試料 $60 \sim 80$ 個について、各々、画像解析装置（商品名“PIAS-II”、ピアス製）で投影画像の投影面積 A と外周 L を測定し、前記式(I)により形状係数を求め、それらの平均値を表した。

BET 比表面積 (m^2/g)：窒素吸着法により測定した。

組成：誘導結合プラズマ発光分光分析装置により、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 の含有量（重量%）を求めた。

【0026】機械的強度 (N/cm^2)：試料 10 個について、各々、その直径 $D (\text{cm})$ と圧縮試験機により破壊強度 $P (\text{N})$ を測定し、次式

$$\text{機械的強度} = 4 \times P / (\pi \times D^2)$$

摩耗率：試料 50 g と直径 23 mm 、厚さ 1.5 mm の銅製円板 5 枚を目開き $850 \mu\text{m}$ の篩に入れ、その篩の下に目開き $355 \mu\text{m}$ の篩と受け皿を順に重ね、上の篩に蓋をした。これらのものを篩振動機に固定し、 15 分間篩振動機を動かした後、受け皿に落ちた試料の重量 $W (\text{g})$ を測定し、次式

$$\text{摩耗率} (\%) = W / 50 \times 100$$

2 mmの造粒物とした後、この造粒物を蓋付容器に入れ、水蒸気を吹き込み密閉し、80°Cで4時間保持して熟成した。得られた熟成物を目開き1.18 mmと2.36 mmの篩を使って篩別し、2.36 mmの篩を通過し、1.18 mmの篩上に残ったものを回収した。この回収物を電気炉に入れ1350°Cの空気中で2時間焼成して、多孔体を得た。この多孔体の物性を表1に、累積細孔分布曲線および頻度細孔分布曲線をそれぞれ図3および図4に示す。

* よび図4に示す。

[0034] 比較例2

比較例1において、果実殻粉碎品の量を20重量部から35重量部に変えた以外は同様にして、多孔体を得た。この多孔体の物性を表1に、累積細孔分布曲線および頻度細孔分布曲線をそれぞれ図5および図6に示す。

[0035]

【表1】

	細孔容積	細孔半径の最頻値	充填密度	形状係数	BET比 表面積 M ² /g	機械的強度 N/cm ²	摩耗率
	cm ³ /g	μm	g/cm ³			%	
実施例1	0.36	2.7	0.82	1.14	0.2	2200	0.5
実施例2	0.36	2.7	0.84	1.03	0.3	2150	0.4
実施例3	0.39	5.3	0.77	1.00	—	1520	1.0
実施例4	0.39	4.3	0.78	1.01	0.3	1470	0.5
実施例5	0.40	1.9	0.84	1.14	0.3	1000	0.6
比較例1	0.37	6.7	0.81	—	—	900	0.7
比較例2	0.36	0.4	0.93	—	—	740	0.4

* 表1中、一は未測定であることを表す。

[0036]

※※【表2】

	組成 (重量%)						
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	その他
実施例2	15.5	32.5	50.4	0.4	0.3	0.1	0.8
実施例3	13.6	36.4	48.2	0.6	0.3	0.1	0.8

[0037]

【発明の効果】 本発明によれば、触媒担体として使用可能な高い機械的強度を有するセラミックス球状多孔体が提供される。また、本発明の製造方法によれば、このセラミックス球状多孔体を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた多孔体の累積細孔分布曲線。
【図2】 実施例1で得られた多孔体の頻度細孔分布曲

線。

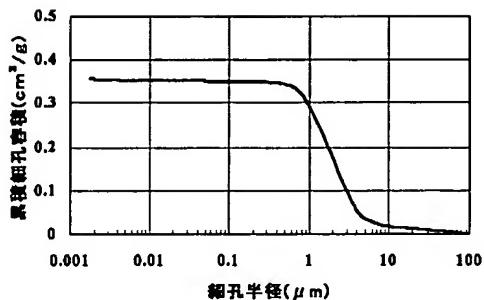
【図3】 比較例1で得られた多孔体の累積細孔分布曲線。

【図4】 比較例1で得られた多孔体の頻度細孔分布曲線。

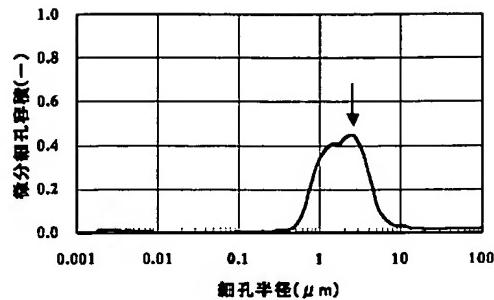
【図5】 比較例2で得られた多孔体の累積細孔分布曲線。

40 **【図6】** 比較例2で得られた多孔体の頻度細孔分布曲線。

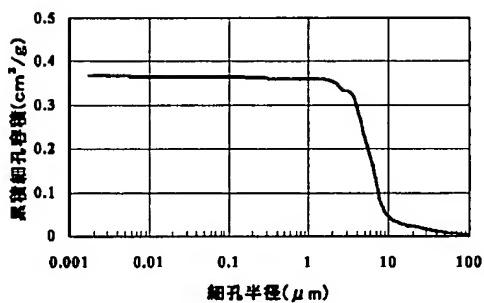
【図1】



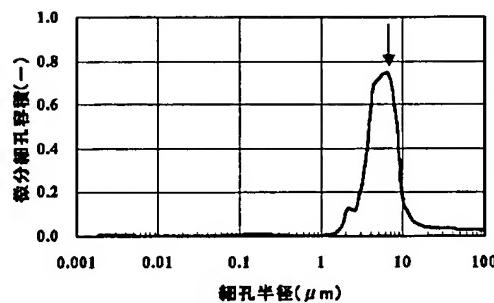
【図2】



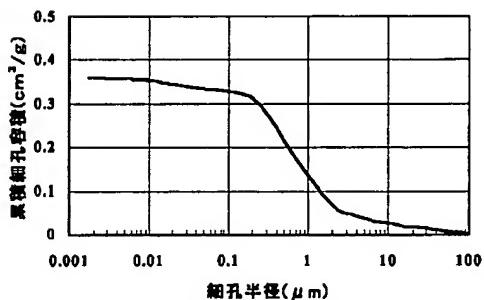
【図3】



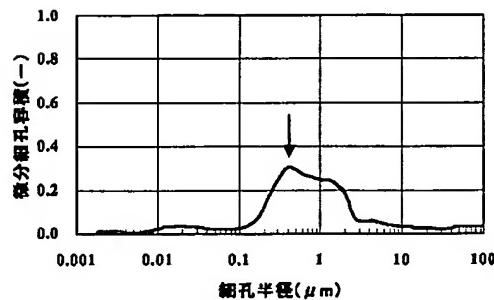
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.CI.7

B01J 32/00

B28B 1/00

C04B 35/195

識別記号

F I

B01J 32/00

B28B 1/00

C04B 35/16

テーマコード(参考)

D

A

F ターム(参考) 4G030 AA36 BA20 BA34 CA07 CA09
GA05 HA05 HA08 HA18
4G069 AA01 AA08 BA01A BA01B
BA13A BA13B DA05 EA04X
EA04Y EC07X EC07Y EC13X
EC13Y EC14X EC14Y EC15X
EC15Y EC16X EC16Y EC17X
EC17Y EC21X EC21Y EC27
FB62 FB64 FB80